

521, 597

10/521597

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. Januar 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/007585 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 18/10,  
C09D 175/04, C08J 7/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007506

(22) Internationales Anmeldedatum:  
11. Juli 2003 (11.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
02015771.5 15. Juli 2002 (15.07.2002) EP(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): SIKA TECHNOLOGY AG [CH/CH]; Zugerstrasse  
50, CH-6340 Baar (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TRABESINGER, Ger-  
ald [AT/CH]; Untere Altbreitenstrasse 1, CH-8722 Kalt-  
brunn (CH). WIRZ, Thomas [CH/CH]; Schneeglöggliweg  
50, CH-8048 Zürich (CH). VENETZ, Fabian [CH/CH];  
Kirchweg 21, CH-5706 Boniswil (CH).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,  
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PRIMER WITH LONG CURE TIME FOR POLYMERIC SUBSTRATES

(54) Bezeichnung: PRIMER MIT LANGER OFFENZEIT FÜR POLYMERE UNTERGRÜNDE

(57) Abstract: The invention relates to a primer composition, comprising at least one polyurethane prepolymer (A) with isocyanate terminal groups, at least one aliphatic polyisocyanate (B), at least one aromatic polyisocyanate (C) and at least one reaction product (D), which may be obtained from at least one epoxysilane and at least one aminosilane or from at least one epoxysilane and at least one mercaptosilane. The invention relates to the use of the primer composition as primer for adhesives, sealants and floor coatings.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Primerzusammensetzung enthaltend mindestens ein Polyurethan-prepolymer A mit Isocyanatendgruppen, mindestens ein aliphatisches Polyisocyanat B, mindestens ein aromatisches Polyisocyanat C sowie mindestens ein Reaktionsprodukt D, welches erhältlich aus mindestens einem Epoxysilan und mindestens einem Aminosilan oder aus mindestens einem Epoxysilan und mindestens einem Mercaptosilan ist. Weiterhin sind beansprucht die Verwendung der Primerzusammensetzung als Primer für Klebstoffe, Dichtstoffe und Bodenbeläge.

WO 2004/007585 A1

## **PRIMER MIT LANGER OFFENZEIT FÜR POLYMERE UNTERGRÜNDE**

### **Technisches Gebiet**

- 10 Die Erfindung betrifft Primer mit langen Offenzeiten sowie einer guten Haftung für problematische polymere Untergründe.

### **Stand der Technik**

- Klebstoffe, Beschichtungen, Dichtstoffe, Bodenbelägen und andere
- 15 Systeme basieren auf reaktiven Bindemitteln. Die Haftung dieser reaktiven Systeme auf diversen Untergründen ist vielfach mangelhaft. Deshalb werden in der Technik vielfach sogenannte ‚Primer‘ eingesetzt. Ein Primer bildet eine Haftbrücke zwischen dem Untergrund und dem eingesetzten Binder. Ein Primer ist ebenfalls ein chemisch reaktives System und wird auf den
- 20 Untergrund appliziert. Um einen Haftungsaufbau des Primers mit dem Untergrund zu erhalten, muss der Primer eine gewisse Zeit, der sogenannten ‚Ablüftezeit‘, zur Verfügung stehen, um einen Film zu bilden und zumindest teilweise zu vernetzen, bevor der Klebstoff oder ein anderes reaktives System appliziert werden kann. Die Applikation dieses Systems jedoch ist beschränkt,
- 25 während der sogenannten ‚Offenzeit‘, in welcher der die Haftung zum Primer noch gewährleistet ist. Beim Überschreiten der Offenzeit ist eine Haftung auf dem Primer nicht mehr gewährleistet. Die Offenzeit wird somit in Versuchen ermittelt, bei denen unterschiedlich lange Zeit zwischen Auftrag des Primers und des Klebstoffs eingehalten werden und die Haftung der Verklebungen
- 30 nach Aushärten des Klebstoffs ermittelt wird. Modellhaft wird die Haftung zwischen Primer und Klebstoff oder einem anderen reaktiven System durch eine Reaktion zwischen diesen Materialien aufgebaut. Um eine schnelle und kosteneffiziente Verarbeitung zu gewährleisten, muss in einer technischen, industriellen Anwendung die Ablüftezeit möglichst kurz sein. Das heisst, der

Haftungsaufbau des Primers mit dem Untergrund muss möglichst schnell erfolgen, so dass eine Applikation eines Klebstoff oder eines anderen reaktiven Systems möglichst schnell erfolgen kann. Hierbei tritt jedoch das Problem auf, dass der Fertigungsprozess aufgrund von beispielsweise technischer

5 Störungen, Schichtende oder Wochenende unterbrochen wird, so dass zwischen Primerauftrag und Auftrag des Klebstoffs oder anderen reaktiven Systems eine längerer Zeit von einigen Stunden bis Tage oder gar Wochen verstreichen kann. Dies ist besonders störend in kontinuierlich ablaufenden industriellen Anwendungen. Weiterhin besteht im Automobilbau der Trend zur

10 Verlagerung der Vorbehandlung weg von der industriellen Fertigungslinie hin ins Werk des Zulieferers, so dass zwischen dem Primerauftrag im Werk des Zulieferers bis zum Auftrag des Klebstoffs im Fertigungswerk eine Offenzeit von bis zu einigen Wochen verstreichen könnte.

Um auch in diesen Fällen eine gute Haftung zu gewährleisten, besteht

15 ein grosses Bedürfnis nach Primern mit langen Offenzeiten.

Weiterhin sind Kunststoffe immer mehr als Untergründe anzutreffen. Kunststoffe kommen vor allem wegen ihrer Leichtigkeit und der fehlenden Korrosion zum Einsatz. Kunststoffe sind allerdings in Bezug auf Haftung von beispielsweise Klebstoffen vielfach problematisch. Speziell für 1-komponentige

20 Polyurethanklebstoffe hat sich dies bei den Werkstoffen aus ABS (Acrylnitril/Butadien/Styrol), EP-GFK (Epoxy-Glasfaserverstärkte Kunststoffe), Polyester-GFK (PES-GFK; Polyester-Glasfaserverstärkte Kunststoffe), Poly(methylmethacrylat) (PMMA) sowie Polycarbonat (PC) gezeigt. Als besonders problematisch hat sich diesbezüglich PDMS-PC und PDMS-PMMA

25 erwiesen. Bei diesen Werkstoffen handelt es sich um ein Polycarbonat respektive um ein Poly(methylmethacrylat), welches mit einer Polydimethylsiloxan-basierenden Beschichtung versehen worden ist. PDMS-PC und PDMS-PMMA weisen einerseits die Eigenschaft auf, dass sie sehr kratzresistent und andererseits sehr hydrophob sind. Aufgrund dieser Eigenschaften werden

30 diese Werkstoffe immer häufiger im Automobilbau und Schiffsbau eingesetzt. Infolge des hydrophoben Charakters sind jedoch bisher den Anwendungen, wo eine Haftung mit einem reaktiven System, wie beispielsweise einem Klebstoffe, benötigt werden, Grenzen gesetzt.

Polyisocyanat-basierende Primer sind seit langem bestens bekannt.

US 6,153,699 beschreibt einen Primer, der neben einem silicon-modifizierten Acrylat ein Polyisocyanat enthält. Als bevorzugtes Polyisocyanat werden Addukte von Hexamethylendiisocyanat (HDI) und Toluoldiisocyanat (TDI) genannt. Dieser Primer weist eine besonders gute Haftung auf Polyvinylchlorid (PVC) auf. Auf den schwierig zu verklebenden Untergründen wie PDMS-PC ist die Haftvermittlung jedoch ungenügend. Zudem verfügen Polyacrylat- und Polyester-basierende Primer vielfach über eine ungenügende Benetzung und über ungenügende Haftung auf Kunststoff-Untergründen, wie z.B. ABS und PC.

US 5,576,558 beschreibt einen Primer für 40%-gefülltes Polypropylen oder schwer verklebbare Automobillacke. Der Primer enthält neben Isocyanaten ein anorganisches Phosphat. Infolge der verwendeten schnellen aromatischen Isocyanaten ist dieser Primer ungeeignet für lange Offenzeiten, da die verwendeten Isocyanate relativ schnell mit der Luftfeuchtigkeit abreagieren.

EP 1'172'424 A1 beschreibt einen Primer für lange Offenzeiten und Haftung auf Glas und Silicon-Hardcoats. Die genaue Natur dieses Silicon-Hardcoats ist jedoch nicht näher beschrieben. Der Primer enthält neben einem Acrylatharz, einem Epoxyharz und Russ ein Addukt aus Amino- und Dialkoxy-/Trialkoxysilangemisch. Das Silan-Addukt ist in einer sehr grossen Menge von 10 -35 %, bezogen auf das Gewicht des Primers, vorhanden. Eine solche grosse Konzentration ist für einen solchen Primer notwendig, um einen Haftungsaufbau zu gewährleisten. Die hohe Konzentration des Silan-Adduktes führt jedoch dazu, dass ein solcher Silan-basierender Primer nicht geeignet für Polyurethanklebstoffe ist, weil zwar für den Aufbau einer genügend guten Haftung auf Glas grosse Mengen an Alkoxysilangruppen benötigt werden, welche dann aber bei der Hydrolyse niedermolekulare Alkohole wie Ethanol oder Methanol abspalten. Der gebildete primäre Alkohol reagiert wiederum mit Isocyanatgruppen eines Polyurethan-Klebstoffes, wodurch diese nicht mehr zur Verfügung stehen weder für eine Reaktion mit dem Primer noch für die

Aushärtung des Klebstoffes und somit an der Grenzfläche Primer/Klebstoff zu mangelhafter Mechanik des Klebverbundes führt.

5 Mit dem Stand der Technik ist es bisher nicht möglich, einen Primer zu erhalten, welcher gleichzeitig gute Haftung auf problematischen polymereren Untergründen aufweist und eine lange Offenzeit aufweist.

### **Darstellung der Erfindung**

Es ist die Aufgabe dieser Erfindung, die beschriebenen Nachteile und  
10 Probleme der Primer für organische Polymere zu überwinden und einen Primer zur Verfügung zu stellen, welcher gleichzeitig gute Haftung auf problematischen polymereren Untergründen aufweist und eine lange Offenzeit aufweist. Unerwartet wurde gefunden, dass die Nachteile des Standes der Technik durch die erfindungsgemässe Primerzusammensetzung gemäss  
15 Anspruch 1 behoben werden konnten. Gleichzeitig ist auch eine gute Haftung bei kurzen Ablüfzeiten beziehungsweise bei kurzen Wartezeiten zwischen Applikation des Primers und des Klebstoffs gewährleistet.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Primerzusammensetzung  
20 enthaltend mindestens ein Polyurethanprepolymer **A** mit Isocyanatendgruppen, mindestens ein aliphatische Polyisocyanat **B**, mindestens ein aromatisches Polyisocyanat **C** sowie mindestens ein Reaktionsprodukt **D**, welches erhältlich aus mindestens einem Epoxysilan und mindestens einem Aminosilan oder aus mindestens einem Epoxysilan und mindestens einem Mercaptosilan ist.

25

### **Weg zur Ausführung der Erfindung**

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Primerzusammensetzung enthaltend mindestens ein Polyurethanprepolymer **A** mit Isocyanatendgruppen,  
30 mindestens ein aliphatische Polyisocyanat **B**, mindestens ein aromatisches Polyisocyanat **C** sowie mindestens ein Reaktionsprodukt **D**, welches erhältlich aus mindestens einem Epoxysilan und mindestens einem Aminosilan oder aus mindestens einem Epoxysilan und mindestens einem Mercaptosilan ist.

‚Polyol‘ und ‚Polyisocyanat‘ beschreibt hierbei und im Folgenden, dass die Anzahl der jeweiligen funktionellen Gruppen 2 oder grösser ist.

Das Polyurethanprepolymer **A** wird aus mindestens einem Polyol und  
5 mindestens einem Polyisocyanat hergestellt. Die Umsetzung des Polyols mit einem Polyisocyanat kann dadurch erfolgen, dass das Polyol und das Polyisocyanat mit üblichen Verfahren, beispielsweise bei Temperaturen von 50 bis 100°C, gegebenenfalls unter Mitverwendung geeigneter Katalysatoren und/oder bei Raumtemperatur nicht mit Isocyanaten reaktiven Lösungsmitteln,  
10 zur Reaktion gebracht werden, wobei das Polyisocyanat im stöchiometrischen Überschuss eingesetzt wird. Als Reaktionsprodukt entsteht das Polyurethanprepolymer **A** mit Isocyanatendgruppen.

Die für die Prepolymerherstellung eingesetzten Polyole sind solche,  
15 wie sie in der Polyurethanchemie üblicherweise verwendet werden. Neben Hydroxygruppen-enthaltenden Polyacrylaten, Polyestern, Polycaprolactonen und aus PET(Polyethylenterephthalat) gewonnenen PET-Polyolen, sind von besonderem Interesse als Polyole die Polyoxyalkylenpolyole, insbesondere Polyoxypropylenpolyole, vorzugsweise Polyoxypropylendiole oder -triole.  
20 Bevorzugte Polyoxyalkylenpolyole werden aus Ethylenoxid und/oder 1,2-Propylenoxid polymerisiert. Das Molekulargewicht der Polyole beträgt typischerweise vorteilhaft 250 – 20'000 g/mol, insbesondere 500 – 10'000 g/mol. Bevorzugt werden Polyole mit einem Molekulargewicht von 800 – 4'000 g/mol eingesetzt. Unter ‚Molekulargewicht‘ oder ‚Molgewicht‘ versteht man  
25 hierbei und im Folgenden stets das Molekulargewichtsmittel  $M_w$ .

Das für die Herstellung des Polyurethanprepolymers **A** verwendete Polyisocyanat ist ein aromatisches oder ein aliphatisches Polyisocyanat. Unter  
‚aromatisches Polyisocyanat‘ wird hierbei ein Polyisocyanat verstanden, bei  
30 welchem die Isocyanat- (=NCO-) Gruppe direkt an einem aromatischen Grundkörper, vorteilhaft einem C6-Ring, hängt, während unter einem ‚aliphatisches Polyisocyanat‘ ein solches Polyisocyanat verstanden wird, bei welchem die NCO-Gruppe nicht direkt an einem aromatischen Grundkörper

hängt. Es gibt jedoch auch Polyisocyanate, speziell Umsetzungsprodukte von Mischungen aus aliphatischen als auch aromatischen Polyisocyanaten, welche in demselben Molekül sowohl aromatische als auch aliphatische NCO-Gruppen aufweisen. Solche Moleküle werden hierbei sowohl als aromatische als auch aliphatische Polyisocyanate klassiert.

Für die Herstellung des Polyurethanprepolymeren **A** kommen besonders die Polyisocyanate aus der folgenden Liste in Betracht:

2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) und beliebige Gemische dieser Isomeren; 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), die stellungsisomeren Diphenylmethandiisocyanate; Di- und Tetraalkyl-Diphenylmethandiisocyanate; 4,4'-dibenzylidiisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat; die Isomeren des Naphtylenediisocyanates, Xylylenediisocyanates, Triphenylmethantriisocyanates, und deren Isomerenmischungen; Tris(p-isocyanatophenyl)thiophosphat (erhältlich z.B. als Desmodur RFE von Bayer);

Hexamethylenendiisocyanat (HDI), 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylenendiisocyanat, Tetramethoxybutane-1,4-diisocyanat, Butane-1,4-diisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Cyclohexan-1,3- und 1,4-diisocyanat, 1,12-Dodecamethylenendiisocyanat, Diisocyanate von dimeren Fettsäuren; Lysine methylester diisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (=Isophorondiisocyanat oder IPDI), hydriertes Diphenylmethandiisocyanat, hydriertes 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat;

Oligo-, Poly- oder Copolymere dieser Monomere, wie polymeres HDI, polymeres MDI, beispielsweise kommerziell erhältlich als Voranate M-580 (Dow), oder Biurete, Uretidione und Isocyanurate dieser Monomere, insbesondere HDI Biurete, wie beispielsweise kommerziell erhältlich als Desmodur N-100 (Bayer), Luxate HDB 9000 (Lyondell), HDI Trimere, wie beispielsweise kommerziell erhältlich als Desmodur N-3300 (Bayer), Desmodur N-3600 (Bayer), Luxate HT 2000 (Lyondell), HDI Dimere, wie beispielsweise kommerziell erhältlich als Desmodur N-3400 (Bayer), Luxate HD 100 (Lyondell), IPDI Trimer, wie beispielsweise kommerziell erhältlich als Desmodur Z 4470 (Bayer), Vestanat T 1890/100 (Hüls), Luxate IT 1070 (Lyondell), TDI-Trimer, wie beispielsweise kommerziell erhältlich als Desmodur IL (Bayer), TDI Addukte, wie beispielsweise kommerziell erhältlich als

Desmodur L (Bayer), TDI-/HDI polymer, wie beispielsweise kommerziell erhältlich als Desmodur HL (Bayer), Polurene IK D (Sapici), Hartben AM 30 (Benasedo), polymeres MDI

Für Primer, welche in Bereichen eingesetzt werden, wo Flammenschutz  
5 respektive Flammhemmung von Wichtigkeit sind, können halogenierte Polyisocyanate vorteilhaft eingesetzt werden.

Die Primerzusammensetzung umfasst weiterhin mindestens ein aliphatisches Polyisocyanat **B**. Bevorzugt sind aliphatische Polyisocyanate ausgewählt aus der obigen Liste der Polyisocyanate für die Herstellung des  
10 Prepolymeren **A**. Besonders bevorzugt sind aliphatisch NCO-gruppentragende Isocyanurate **B1** oder aliphatisch NCO-gruppentragende Biurete **B2**. Unter ,aliphatisch NCO-gruppentragend' wird verstanden, dass die NCO Gruppe nicht direkt an einem aromatischen Grundkörper hängt. Bevorzugt als aliphatisch NCO-gruppentragende Isocyanurate **B1** sind IPDI-Isocyanurate,  
15 wie beispielsweise IPDI Trimer, wo formell drei Moleküle IPDI unter Bildung eines Isocyanurates miteinander verbunden werden, so dass formell pro Molekül drei NCO-Gruppen frei bleiben.

Bevorzugt als aliphatisch NCO-gruppentragende Biurete **B2** sind HDI-Biurete, wie beispielsweise HDI-Biurete, bei denen formell drei Moleküle HDI  
20 miteinander unter Bildung eines Biurets reagieren, so dass formell pro Molekül drei NCO-Gruppen frei bleiben.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist in der Primerzusammensetzung gleichzeitig mindestens ein NCO-gruppentragendes Isocyanurat **B1** und mindestens ein aliphatisch NCO-gruppentragendes Biuret  
25 **B2** vorhanden.

Die Primerzusammensetzung umfasst weiterhin mindestens ein aromatisches Polyisocyanat **C**. Bevorzugt sind aromatische Polyisocyanate ausgewählt aus der obigen Liste der Polyisocyanate für die Herstellung des Prepolymeren **A**. Besonders bevorzugt sind aromatisch NCO-gruppentragende  
30 Isocyanurate. Unter ,aromatisch NCO-gruppentragend' wird verstanden, dass die NCO Gruppe direkt an einem aromatischen Grundkörper hängt. Insbesondere besonders bevorzugt sind aromatisch NCO-gruppentragende Isocyanurate, welche aus Toluoldiisocyanat und Hexamethyldiisocyanat



hergestellt werden, wie beispielsweise das Isocyanurat, welches formell aus einem Molekül HDI und vier Molekülen TDI unter Bildung von zwei Isocyanurat Gruppen und vier verbleibende aromatische NCO-Gruppen, entsteht.

Die Primerzusammensetzung umfasst weiterhin mindestens ein  
5 Reaktionsprodukt **D** erhältlich aus mindestens einem Epoxysilan und mindestens einem Aminosilan oder mindestens aus einem Epoxysilan und mindestens einem Mercaptosilan. Unter einem ‚Epoxysilan‘ wird ein Epoxygruppen-tragendes Silan, unter einem ‚Aminosilan‘ wird ein Silan, welches Aminogruppen trägt, und unter einem ‚Mercaptosilan‘ wird ein Silan,  
10 welches Mercaptogruppen trägt, verstanden.

Die Herstellung des Reaktionsprodukt **D** kann erfolgen, indem das Epoxysilan mit einem Aminosilan oder mit einem Mercaptosilan unter Ausschluss von Feuchtigkeit zur Reaktion gebracht wird. Bei der Reaktion ist hierbei darauf zu achten, dass für die eingesetzten Mengen der  
15 Reaktionspartner das Verhältnis der aktiven-Aminwasserstoffe oder Mercaptogruppen in Bezug auf die Epoxygruppen von grosser Wichtigkeit ist.

Vorteilhaft beim Aminosilan/Epoxysilan-Addukt bewegt sich hierbei das Verhältnis von Anzahl aktiven-Aminwasserstoffe / Anzahl Epoxygruppen = 3:1 – 1:3. Bevorzugt wird ein Verhältnis von 2:1 – 1:1.5. Als besonders vorteilhaft  
20 ist das Verhältnis von etwa 2:1 – etwa 1:1.

Vorteilhaft beim Mercaptosilan/Epoxysilan-Addukt bewegt sich hierbei das Verhältnis von Anzahl Mercaptogruppen / Anzahl Epoxygruppen = 1.5:1 – 1:1.5. Bevorzugt wird ein Verhältnis von 1.2:1 – 1:1.2. Als besonders vorteilhaft ist das Verhältnis von etwa 1:1, so dass die Reaktion in etwa stöchiometrisch  
25 abläuft.

Geeignet als Epoxysilan für die Herstellung des Reaktionsproduktes **D** sind vor allem Epoxydimethoxymethylsilane, Epoxytrimethoxysilane oder Epoxytriethoxysilane, insbesondere 3-Glycidyloxypropylmethyldimethoxysilan,  
30 2-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethylmethyldimethoxysilan. Bevorzugt sind Epoxytrimethoxysilane und Epoxytriethoxysilane, insbesondere 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan oder 2-(3,4-

epoxycyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan. Besonders bevorzugt ist 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan.

Als Mercaptosilan geeignet für die Herstellung des Reaktionsproduktes **D** sind 2-Mercaptoethyltriethoxysilan, 3-Mercaptoethylmethyldimethoxysilan, 3-Mercaptopropyldimethylmethoxysilan, 3-Mercaptopropylethyldiethoxysilan, 3-Mercaptopropylethyldimethoxysilan, 3-Mercaptopropylmethyldiethoxysilan, 3-Mercaptopropylmethyldimethoxysilan, 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, bevorzugt 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, insbesondere 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan.

Als Aminosilane geeignet für die Herstellung des Reaktionsproduktes **D** sind beispielsweise Aminodiethoxymethylsilan, Aminodimethoxymethylsilan, Amino-trimethoxysilan oder ein Amino-triethoxysilan. Geeignete Beispiele für Aminosilane sind 3-Aminoisobutyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, Bis(trimethoxysilylpropyl)amin, N-(2-Aminoethyl)-3-amino-2-methylpropyltrimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)aminomethyl-trimethoxysilan, N-(n-butyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-Methyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-phenyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, Aminomethyltriethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldimethoxysilan, 3-Aminomethyldiethoxysilan, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan, N-aminoethyl-3-aminopropylmethyldimethoxysilan oder N-aminoethyl-3-aminopropylmethyldiethoxysilan.

Insbesondere geeignet sind Trimethoxysilane mit primären Aminogruppen oder Triethoxysilane mit primären Aminogruppen. Besonders bevorzugt sind 3-(2-Aminoethylamino)-propyltrimethoxysilan oder 3-Aminopropyltrimethoxysilan.

Besonders bevorzugt wird das Reaktionsprodukt **D** aus 3-Glycidyloxypropyl-trimethoxysilan und 3-Aminopropyltrimethoxysilan hergestellt.

30

Die Menge des Reaktionsproduktes **D** ist hierbei so zu wählen, dass der Anteil im Bereich von 0.5 – 15 Gewichts-%, insbesondere 2 – 10 Gewichts-%, bezogen auf die Gewichtssumme **A+B+C+D**, beträgt. Bei geringerem Anteil

ist die Haftung ungenügend, während bei grösserem Anteil die Primerzusammensetzung nicht genügend lagerstabil ist.

Gemäss einer Ausführungsform enthält die Primerzusammensetzung  
5 zusätzlich mindestens ein bei Raumtemperatur nicht mit NCO reaktives Lösungsmittel. Es handelt sich hierbei vor allem um Ketone, Ester, Ether, aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe sowie N-alkylierte Lactame.

Als Ketone eignen sich vor allem Acetonylacetone, Mesityloxid,  
10 cyclische Ketone und Dialkylketone. Cyclische Ketone mit Ringgrössen von 5 bis 9 sind als cyclische Ketone besonders geeignet, insbesondere Methylcyclohexanon und Cyclohexanon.

Bevorzugte Dialkylketone sind Ketone mit C1- bis C6-Alkylsubstituenten, wobei die Alkylsubstituenten gleich oder verschieden sein können.  
15 Bevorzugt sind Aceton, Diisobutylketon, Diethylketon, Dipropylketon, Methylamylketon, Methylbutylketon, Methylpropylketon, Methylethylketon (MEK), n-Hexylmethylketon.

Als Ester sind bevorzugt Alkylcarbonsäureester mit C1- bis C6-Alkylsubstituenten, bevorzugt Acetate, insbesondere Ethylacetat, Propylacetat,  
20 Isopropylacetat, Butylacetat, Isobutylacetat Hexylacetat oder Amylacetat; Butyrate, insbesondere Isobutylisobutyrate; Propionate, insbesondere Ethylpropionat; Formiate, Malonate, insbesondere Dimethylmalonat oder Diethylmalonat. Diethylmalonat und Dimethylmalonat weisen zudem eine  
25 stabilisierende Wirkung auf Zinnorganische Katalysatoren auf.

Als Ether sind bevorzugt Ketonether, Esterether und Dialkylether mit C1- bis C6-Alkylsubstituenten, wobei die Alkylsubstituenten gleich oder verschieden sein können, insbesondere Diisopropylether, Diethylether,  
30 Dibutylether, Diethylenglycoldiethylether sowie Ethylenglycoldiethylether.

Als Ketonether sind bevorzugt Acetaethylether, Acetonylmethanolether und Methylethoxyethylether.

Als Esterether sind bevorzugt Diethylenglycolbutyletheracetat, Ethylenglycolbutyletheracetat, Diethylenglycolethyletheracetat, Ethylenglycolethyletheracetat, 3-Methoxybutylacetat, Diethylenglycolmethyletheracetat, Ethylenglycolmethyletheracetat.

- 5 Als aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Toluol, Xylol, Heptan, Octan sowie unterschiedliche Erdölfraktionen wie Naphta, White Spirit, Petrolether, Benzin etc. geeignet.

- Als halogenierte Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Trichloroethylen, Perchloroethylen,  
10 Chloroform, Ethylentrichlorid, Brombenzol, Chlorbenzol sowie Dichlorbenzol geeignet.

Als N-alkylierte Lactame ist bevorzugt N-Methylpyrrolidon (NMP).

- Besonders bevorzugt ist das Lösungsmittel ausgewählt aus der  
15 Gruppe Methylethylketon, Aceton, Ethylacetat, Butylacetat, Hexylacetat und Diethylmalonat.

- Weiterhin kann die Primerzusammensetzung zusätzlich mindestens einen Katalysator für die Reaktion der Isocyanatgruppen enthalten. Dieser  
20 Katalysator ist vorzugsweise ein zinnorganischer Katalysator, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndichlorid, Zinn-Thioesterkomplexe, Mono-n-butylzinntrichloride, Di-n-butylzinnoxid, Di-n-butylzinndiacetat, Dibutylzinncarboxylat. Beispiele für geeignete nicht-zinnorganische Katalysatoren sind Bi(II)-octoat, Bi(II)-neodecanoat, Zn(II)-2-ethylhexanoat.  
25

- Zusätzlich zu der Primerzusammensetzung können weitere Haftvermittler, insbesondere Silane beigegeben werden. Vorteilhaft handelt es sich um Silane ausgewählt aus der Gruppe 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan,  
30 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan, 2-(3,4-epoxycyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan, 3-Ureidopropyltriethoxysilan, 3-(4,5-Dihydroimidazolyl)propyl-triethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (monomerisch oder polymerisiert), Vinyltrimethoxysilan (monomerisch oder polymerisiert), Vinyltriethoxysilan

(monomerisch oder polymerisiert), Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan (monomerisch oder polymerisiert), 1,3,5-tris[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trion, Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Trimethoxypropylsilan, Triethoxypropylsilan, 2-Methylpropyltrimethoxysilan, Triethoxyisobutylsilan, Octyltrimethoxysilan, Octyltriethoxysilan, Hexadecyltrimethoxysilan, Cyclohexyldimethoxymethylsilan, 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan, 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan (monomerisch oder polymerisiert). Besonders bevorzugt sind 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan und 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan.

10 Weiterhin können in der Primerchemie übliche Füllstoffe und Additive eingesetzt werden. Beispiele nicht limitierender Art hierfür sind Kieselsäuren, Talk, Russ, Stabilisatoren, Bentone, chemische und physikalische Trocknungsmittel.

Die beschriebene Zusammensetzung wird hergestellt und aufbewahrt  
15 unter Ausschluss von Feuchtigkeit.

Die Primerzusammensetzung eignet sich als Primer für diverse Untergründe. Besonders geeignet ist er für Glas, Glaskeramiken, Metalle und Legierungen sowie diverse Kunststoffe. Als bevorzugte Kunststoffe seien insbesondere ABS, PVC, PES-GFK, EP-GFK, PMMA, PC, PDMS-PC, PDMS-  
20 PMMA sowie Lacke genannt. Die erfindungsgemässe Primerzusammensetzung eignet sich speziell gut für PDMS-PC oder PDMS-PMMA als Untergrund. Die diversen Untergründe werden vor der Applikation vorteilhafterweise vorbehandelt. Solche Vorbehandlungsmethoden beinhalten physikalische und/oder chemischen Vorbehandlung, beispielsweise Schleifen, Sandstrahlen,  
25 Bürsten oder dergleichen, oder durch Behandeln mit Reinigern, Lösungsmitteln, Haftvermittlern, Haftvermittlerlösungen.

Der Primer wird mittels Pinsel, Filz, Tuch oder Schwamm auf ein Substrat aufgetragen. Dieser Auftrag kann manuell oder automatisch, insbesondere mittels Roboter, erfolgen. Weiterhin können auch mehrere  
30 Schichten der Primerzusammensetzung appliziert werden.

Die Primerzusammensetzung wird vorteilhaft als Primer für Klebstoffe, Dichtmassen oder Bodenbeläge, insbesondere 1-komponentige feuchtigkeitshärtende Polyurethanklebstoffe oder -dichtmassen auf Basis von Poly-

urethanen oder Polyurethan-Silan-Hybriden verwendet. Bevorzugte Einsatzgebiete dieser Primer sind Gebiete, wo auch industriell gefertigte Komponenten verklebt werden. Es handelt sich insbesondere um Anwendungen, wo der Primer im Werk eines Zulieferanten appliziert wird.

5

### **Beispiele**

Die folgenden Beispiele sind typische Beispiele zur Illustration der Erfindung.

#### 10 **Herstellung des Prepolymeren PREP1**

Es wurde eine 5-Hals-Glasapparatur verwendet, welche mit einem motor-betriebenen Rührer, einem N<sub>2</sub>-Anschluss, einem Temperaturfühler, einem Rückflusskühler und einem Tropftrichter ausgestattet war. Alle im folgenden beschriebenen Reaktionen wurden unter Stickstoff durchgeführt.

15 531.6g Desmodur HL wurde in 212.1g Methylethylketon gelöst. Nach leichtem Erwärmen wurde 44.2 g Voranol P-1010 (Polypropylenglycol, mittleres Molekulargewicht 1000 g/mol, erhältlich von Dow), in 212.1g MEK gelöst, langsam über den Tropftrichter zur Isocyanat-Lösung zutropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde noch weitere 5 Stunden gerührt. Das

20 Reaktionsende wurde durch Messen der NCO-Konzentration ermittelt.

#### **Herstellung des Primers**

Die Primer *PR1* bis *PR8* wurden gemäss der Zusammensetzung in Tabelle 1 hergestellt.

25 Für die Herstellung wurde wie folgt vorgegangen: das Prepolymer vorgelegt, anschliessend gegebenenfalls das aliphatische Isocyanurat zugegeben und gewartet bis es gelöst war. Anschliessend wurde gegebenenfalls das aliphatische Biuret sowie gegebenenfalls das aromatische Isocyanurat hinzugegeben. Über eine Schlauchquetschpumpe wurde

30 anschliessend das Addukt *AD1* von 3-Aminopropyltrimethoxysilan und 3-Glycidylxypropyltrimethoxysilan (molares Verhältnis = 1 : 1.32) langsam zur Lösung hinzugetropft. Schliesslich wurde die Lösung noch mit MEK, wie in Tabelle 1 angegeben, verdünnt.

Beispiel	PR1	PR2	PR3	PR4	PR5	PR6	PR7	PR8
Prepolymer <i>PREP1</i> [g]	800	800	800	800	800	800	800	800
Desmodur N-100 [g]	0	420	0	130	0	420	0	130
Vestanat T1890/100 [g]	0	0	0	100	0	0	0	100
Desmodur HL [g]	0	0	420	190	0	0	420	190
Epoxyasilan-/Aminosilan-Addukt <i>AD1</i> [g]	0	0	0	0	60	30	30	30
MEK [g]	0	380	380	380	0	380	380	380

Tabelle 1. Beispiele Zusammensetzungen

### Untergrundvorbereitung und Applikation des Primers

Untergrund	Bezugsquelle
ABS	Firma Rocholl, Schönbrunn, Deutschland
EP-GFK	Firma Rocholl, Schönbrunn, Deutschland
PC	Firma Rocholl, Schönbrunn, Deutschland
PDMS-PC	Firma Angst+Pfister, Zürich, Schweiz

5

Die Untergründe wurden mit Isopropanol gereinigt. Bei PDMS-PC wurde vorgängig die Oberfläche mit Sika® Activator (erhältlich von Sika Schweiz AG) mittels Tuch aktiviert. Nach einer Wartezeit von 10 Minuten wurde der Primer aufgetragen.

10

### Applikation des Klebstoffs und Testmethoden

Nach einer in Tabelle 2 spezifizierten Wartezeit *t* nach der Applikation des Primers wurde auf den Primer eine Klebstoffraupe eines Polyurethanklebstoff appliziert. Es handelte sich hierbei um SikaTack®-Ultrafast (erhältlich von Sika Schweiz AG) sowie Sikaflex®-250 DM-1 (erhältlich von Sika Schweiz AG). Der Klebstoff wurde nach einer Aushärtezeit von 7 Tagen Klimaraumlagerung (23°C, 50% rel. Luftfeuchtigkeit) getestet.

15

Die Haftung des Klebstoffes wurde mittels ‚Raupentest‘ getestet. Hierbei wird am Ende knapp über der Klebefläche eingeschnitten. Das eingeschnittene Ende der Raupe wird mit einer Rundzange Zange festgehalten und vom Untergrund gezogen. Dies geschieht durch vorsichtiges Aufrollen der

5 Raupe auf die Zangenspitze, sowie Plazieren eines Schnittes senkrecht zur Raupenziehrichtung bis auf den blanken Untergrund. Die Raupenabziehgeschwindigkeit ist so zu wählen, dass ca. alle 3 Sekunden ein Schnitt gemacht werden muss. Die Teststrecke muss mindestens 8 cm entsprechen. Beurteilt wird der nach dem Abziehen der Raupe auf dem Untergrund zurückbleibende

10 Klebstoff (Kohäsionsbruch). Die Bewertung der Hafteigenschaften erfolgt durch Abschätzen der kohäsiven Anteils der Haftfläche:

- 1 = > 95 % Kohäsionsbruch
- 2 = 75 - 95 % Kohäsionsbruch
- 15 3 = 25 - 75 % Kohäsionsbruch
- 4 = < 25 % Kohäsionsbruch
- 5 = adhäsiver Bruch

Durch den Zusatz „P“ wird angegeben, dass der Primer sich vom

20 Untergrund ablöst, und deshalb die Haftung des Primers auf dem Untergrund eine Schwachstelle darstellt. Testresultate mit Kohäsionsbrüchen von weniger als 75% gelten als ungenügend.

### **Resultate**

25 Tabelle 2 zeigt die Resultate der Haftprüfungen der Beispiele *PR1* bis *PR8*. Einerseits sind in dieser Tabelle die Haftungsergebnisse auf beispielhaft problematischen Untergründen und sowohl bei kurzen und insbesondere langen Wartezeiten zwischen Applikation des Primers und der Klebstoffe dargestellt.



Kurze Wartezeiten								
Beispiel	PR1	PR2	PR3	PR4	PR5	PR6	PR7	PR8
EP-GFK ( $t = 10 \text{ min}$ )								
SikaTack®-Ultrafast	1	1	1	1	1	1	1	1
Sikaflex®-250 DM-1	2	1	1	1	2	1	5	1
PC ( $t = 10 \text{ min}$ )								
SikaTack®-Ultrafast	1	5P	1	1	1	5P	1	1
Sikaflex®-250 DM-1	2	4P	4	1	1	5P	4	1
PDMS-PC ( $t = 10 \text{ min}$ )								
SikaTack®-Ultrafast	3	5P	4P	1	3	5P	3	1
Sikaflex®-250 DM-1	3	5P	3P	1	3	2P	4	1
Lange Wartezeiten								
Beispiel	PR1	PR2	PR3	PR4	PR5	PR6	PR7	PR8
EP-GFK ( $t = 17 \text{ Tage}$ )								
SikaTack®-Ultrafast	5P	5P	5P	2	3P	2	5P	1
Sikaflex®-250 DM-1	5P	5P	5P	2	2P	2	5P	1
PC ( $t = 12 \text{ Tage}$ )								
SikaTack®-Ultrafast	5	5	4	4	5	5	4	2
Sikaflex®-250 DM-1	5	5	5	4	5	5	4	2
PDMS-PC ( $t = 12 \text{ Tage}$ )								
SikaTack®-Ultrafast	5	5	5	5	5	5	5	2
Sikaflex®-250 DM-1	5	5	5	5	5	5	5	2

Tabelle 2. Haftungsergebnisse auf problematischen Polymeruntergründen bei unterschiedlichen Wartezeiten  $t$  zwischen Applikation des Primers und des Klebstoffs.

Es ist aus Tabelle 2 klar ersichtlich, dass das Beispiel *PR8* als eine erfindungsgemässe Primerzusammensetzung auf allen problematischen Untergründen insbesondere PDMS-PC und PC, im Vergleich zu den Vergleichsbeispielen stets ausgezeichnete Haftung aufweist. Insbesondere ist

5 bei diesem Vergleich auf den langen Einfluss der langen Offenzeiten der erfindungsgemässen Zusammensetzungen zu achten. Es zeigt sich zwar, dass bei gewissen Vergleichsbeispielen wie *PR4* und *PR5* zwar bei kurzen Wartezeiten gute Haftung aufweisen, aber bei längeren Wartezeiten ist dies nicht mehr der Fall. Gute Haftung bei langen Wartezeiten sind lediglich mit

10 erfindungsgemässen Zusammensetzungen zu erreichen, wie das Beispiel *PR8* veranschaulicht.

## Patentansprüche

1. Primerzusammensetzung umfassend
  - mindestens ein Polyurethanprepolymer **A** mit Isocyanatendgruppen;
  - 5 - mindestens ein aliphatische Polyisocyanat **B**
  - mindestens ein aromatisches Polyisocyanat **C**
  - mindestens ein Reaktionsprodukt **D** erhältlich aus mindestens einem
  - 10 Epoxysilan und mindestens einem Aminosilan oder aus mindestens einem Epoxysilan und mindestens einem Mercaptosilan.
2. Primerzusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethanprepolymer **A** hergestellt wird aus mindestens
- 15 einem Polyol und mindestens einem Polyisocyanat.
3. Primerzusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol ein Polyoxyalkylenpolyol ist.
- 20 4. Primerzusammensetzung gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol ein Polyoxypropylenpolyol, insbesondere ein Polyoxypropylen-diol oder -triol ist.
5. Primerzusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch
- 25 gekennzeichnet, dass das Polyol ein Molekulargewicht von 250 – 20'000 g/mol, insbesondere 500 – 10'000 g/mol, vorzugsweise 800 – 4'000 g/mol aufweist.
6. Primerzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden
- 30 Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das aliphatische Polyisocyanat **B** ein aliphatisch NCO-gruppentragendes Isocyanurat **B1** und/oder ein aliphatisch NCO-gruppentragendes Biuret **B2** ist.

7. Primerzusammensetzung gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das aliphatische NCO-gruppentragendes Isocyanurat **B1** ein IPDI-Isocyanurat ist.
- 5 8. Primerzusammensetzung gemäss Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass das aliphatisch NCO-gruppentragendes Biuret **B2** ein HDI- Biuret ist.
- 10 9. Primerzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das aromatische Polyisocyanat **C** ein aromatisch NCO-gruppentragendes Isocyanurat ist.
- 15 10. Primerzusammensetzung gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das aromatische Polyisocyanat **C** ein aromatisch NCO-gruppentragendes Isocyanurat, welches aus Toluoldiisocyanat und Hexamethylendiisocyanat hergestellt werden kann.
- 20 11. Primerzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass für das für die Herstellung des Reaktionsproduktes **D** verwendete Epoxysilan ein Epoxydimethoxymethylsilan, ein Epoxytrimethoxysilan oder ein Epoxytriethoxysilan, vorzugsweise 2-(3,4-epoxycyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan 3-Glycidyloxypropyl-trimethoxysilan oder 3-Glycidyloxy-propyl-triethoxysilan, insbesondere 3-Glycidyloxy-propyl-trimethoxysilan ist.
- 25 12. Primerzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass für das für die Herstellung des Reaktionsproduktes **D** verwendete Aminosilan ein Aminodiethoxymethylsilan, Aminodimethoxymethylsilan, Amino- trimethoxysilan oder ein
- 30 Amino-triethoxysilan, insbesondere ein Trimethoxysilan mit primären Aminogruppen oder ein insbesondere ein Triethoxysilan mit primären Aminogruppen, vorzugsweise 3-(2-Aminoethylamino)-propyltrimethoxysilan oder 3-Aminopropyltrimethoxysilan ist.

13. Primerzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsprodukt **D** aus 3-Glycidyloxy-propyl-trimethoxysilan und 3-Aminopropyltrimethoxysilan hergestellt wird.
- 5
14. Primerzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass für die Herstellung des Reaktionsproduktes **D** Epoxysilan und Aminosilan im Verhältnis von Anzahl aktiven-Aminwasserstoffe / Anzahl Epoxygruppen = 3:1 - 1:3, insbesondere 2:1 - 1:1.5, bevorzugt 2:1 - etwa 1:1, eingesetzt werden.
- 10
15. Primerzusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1-11 vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass für die Herstellung des Reaktionsproduktes **D** Epoxysilan und Mercaptosilan im Verhältnis von Anzahl Mercaptogruppen / Anzahl Epoxygruppen = 1.5:1 - 1:1.5, insbesondere 1.2:1 - 1:1.2, bevorzugt etwa 1:1, eingesetzt werden.
- 15
16. Primerzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich mindestens ein bei Raumtemperatur nicht mit Isocyanaten reaktives Lösungsmittel vorhanden ist.
- 20
17. Primerzusammensetzung gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel eine Dialkyl-Keton oder ein Alkylcarbonsäureester mit C1- bis C6- Alkylsubstituenten.
- 25
18. Primerzusammensetzung gemäss Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe Methylethylketon, Aceton, Ethylacetat, Butylacetat, Hexylacetat und Diethylmalonat ist.
- 30
19. Primerzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich mindestens ein

Katalysator, vorzugsweise ein zinnorganischer Katalysator, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndichlorid, Zinn-Thioesterkomplexe, Mono-n-butylzintrichloride, Di-n-butylzinnoxid, Di-n-butylzinndiacetat, Dibutylzinncarboxylat, vorhanden ist.

5

20. Primerzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich mindestens ein Silan ausgewählt aus der Gruppe 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan, 2-(3,4-epoxycyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan, 3-Ureidopropyltriethoxysilan, 3-(4,5-Dihydroimidazolyl)propyl-triethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (monomerisch oder polymerisiert), Vinyltrimethoxysilan (monomerisch oder polymerisiert), Vinyltriethoxysilan (monomerisch oder polymerisiert), Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan (monomerisch oder polymerisiert), 1,3,5-tris[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trion, Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Trimethoxypropylsilan, Triethoxypropylsilan, 2-Methylpropyltrimethoxysilan, Triethoxyisobutylsilan, Octyltrimethoxysilan, Octyltriethoxysilan, Hexadecyltrimethoxysilan, Cyclohexyldimethoxymethylsilan, 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan, 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan (monomerisch oder polymerisiert), insbesondere 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan und 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan, vorhanden ist.

15

20

25

21. Primerzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Füllstoff, insbesondere Russ, vorhanden ist.

30

22. Verwendung der Primerzusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 21 als Primer für Klebstoffe, Dichtmassen oder Bodenbeläge, insbesondere 1-komponentige feuchtigkeithärtende Polyurethanklebstoffe oder -dichtmassen auf Basis von Polyurethanen oder Polyurethan-Silan-Hybriden.

23. Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass eine Primerzusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 21 mittels Pinsel, Filz, Tuch oder Schwamm auf ein Substrat manuell oder automatisch oder mittels Roboter aufgetragen wird.

5

24. Verfahren gemäss Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat Glas, Glaskeramik oder ein Kunststoff, insbesondere PDMS-PC oder PDMS-PMMA, ist.

10

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/10 C09D175/04 C08J7/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09D C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 172 424 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD) 16 January 2002 (2002-01-16) page 4, line 30 -page 5, line 16 table 1 claims 1-3	1-24
A	EP 1 149 856 A (SIKA AG) 31 October 2001 (2001-10-31) paragraph '0008! - paragraph '0010! paragraph '0019!	1-24
A	US 5 223 575 A (MORI MASAHIITO ET AL) 29 June 1993 (1993-06-29) column 1, line 40 -column 1, line 61 tables 1,4 claim 1	1-24
	--- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 October 2003

Date of mailing of the international search report

03/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Heidenhain, R



## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 94 29390 A (ESSEX SPECIALTY PROD) 22 December 1994 (1994-12-22) page 3, line 4 -page 3, line 36 page 6, line 7 -page 6, line 20 claims 1,3,6 -----	1-24

Patent document cited in search report	Classification date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1172424	A	16-01-2002	EP 1172424 A1 16-01-2002
		WO 0155267 A1 02-08-2001	
		US 2002198311 A1 26-12-2002	
EP 1149856	A	31-10-2001	EP 1149856 A1 31-10-2001
		CA 2345479 A1 29-10-2001	
		JP 2002003792 A 09-01-2002	
		US 2002002231 A1 03-01-2002	
US 5223575	A	29-06-1993	JP 2147679 A 06-06-1990
			JP 2750135 B2 13-05-1998
			DE 3939472 A1 31-05-1990
WO 9429390	A	22-12-1994	AU 678261 B2 22-05-1997
			AU 7046594 A 03-01-1995
			BR 9407076 A 27-08-1996
			DE 69408314 D1 05-03-1998
			DE 69408314 T2 23-07-1998
			EP 0701590 A1 20-03-1996
			ES 2111936 T3 16-03-1998
			JP 8511054 T 19-11-1996
			WO 9429390 A1 22-12-1994
			US 5466727 A 14-11-1995
			US 5468317 A 21-11-1995

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 C08G18/10 C09D175/04 C08J7/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 C08G C09D C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)  
 EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 172 424 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD) 16. Januar 2002 (2002-01-16) Seite 4, Zeile 30 -Seite 5, Zeile 16 Tabelle 1 Ansprüche 1-3 ---	1-24
A	EP 1 149 856 A (SIKA AG) 31. Oktober 2001 (2001-10-31) Absatz '0008! - Absatz '0010! Absatz '0019! ---	1-24
A	US 5 223 575 A (MORI MASAHI TO ET AL) 29. Juni 1993 (1993-06-29) Spalte 1, Zeile 40 -Spalte 1, Zeile 61 Tabellen 1,4 Anspruch 1 --- -/--	1-24

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Oktober 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/11/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Heidenhain, R

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE INTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 94 29390 A (ESSEX SPECIALTY PROD) 22. Dezember 1994 (1994-12-22) Seite 3, Zeile 4 -Seite 3, Zeile 36 Seite 6, Zeile 7 -Seite 6, Zeile 20 Ansprüche 1,3,6 -----	1-24

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Art der Veröffentlichung	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1172424	A	16-01-2002	EP 1172424 A1	16-01-2002
			WO 0155267 A1	02-08-2001
			US 2002198311 A1	26-12-2002
EP 1149856	A	31-10-2001	EP 1149856 A1	31-10-2001
			CA 2345479 A1	29-10-2001
			JP 2002003792 A	09-01-2002
			US 2002002231 A1	03-01-2002
US 5223575	A	29-06-1993	JP 2147679 A	06-06-1990
			JP 2750135 B2	13-05-1998
			DE 3939472 A1	31-05-1990
WO 9429390	A	22-12-1994	AU 678261 B2	22-05-1997
			AU 7046594 A	03-01-1995
			BR 9407076 A	27-08-1996
			DE 69408314 D1	05-03-1998
			DE 69408314 T2	23-07-1998
			EP 0701590 A1	20-03-1996
			ES 2111936 T3	16-03-1998
			JP 8511054 T	19-11-1996
			WO 9429390 A1	22-12-1994
			US 5466727 A	14-11-1995
			US 5468317 A	21-11-1995